

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 0 日
Date of Application:

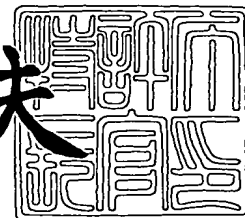
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 6 4 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 6 4 6 4]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290849401

【提出日】 平成15年 4月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 宮木 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高田 智雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 川瀬 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 飯嶋 由紀子

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質を介して積層し巻回した正極と負極とを含む巻回体を備えた電池であって、

前記負極は、一対の対向面を有する負極集電体と、この負極集電体の巻回外面側に設けられた外面負極活物質層と、巻回内面側に設けられた内面負極活物質層とを有し、

前記外面負極活物質層および内面負極活物質層は、リチウム (Li) と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含み、

前記外面負極活物質層と前記内面負極活物質層との容量比は、少なくとも一部の領域において、前記外面負極活物質層の容量を 1 とすると、前記負極集電体を介して対向する前記内面負極活物質層の容量が 0.6 以上 0.8 以下である

ことを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記外面負極活物質層および内面負極活物質層は、ケイ素 (Si) またはスズ (Sn) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記外面負極活物質層および内面負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 4】 前記外面負極活物質層および内面負極活物質層は、前記負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】 前記巻回体は、巻回中心に対する断面における最短径に対する最長径の比が 1 以上 3 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質を介して積層し巻回した正極と負極とを含む巻回体を備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型の携帯用電子機器が開発され、これらを使用するための電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】

これまで、黒鉛層間へのリチウム (Li) のインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、あるいは細孔中へのリチウムの吸蔵・離脱作用を応用した炭素質材料を負極活物質として用いた二次電池が開発され、広く実用化されている。

【0004】

その一方で、近年の携帯用電子機器の高性能化に伴い、二次電池の容量に対する要求は更に強いものとなってきた。また、携帯用電子機器の普及に伴い、特性に対する種々幅広い要求がなされるようになってきた。例えば、機器使用時間の長時間化に伴い、高容量化が要求され、更に電池を多数回繰り返し使用できるようにサイクル特性の向上が強く望まれている。また、電池の使用者の保存状況が多様化しているため、保存特性についても高性能化が要求されるようになってきた。

【0005】

このような要請に応える電池としては、リチウム金属等の軽金属を負極活物質として用いたものがある。しかし、この電池では、充電過程において負極に軽金属がデンドライトとして析出しやすく、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなるため、電解質の分解などにより寿命が低下したり、また、過度にデンドライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

【0006】

これに対して、リチウムと他の金属との合金化反応を用いた二次電池が提案されており、中でも、負極にケイ素 (Si) またはスズ (Sn) を含有するもの (

例えば、特許文献1、特許文献2参照。)は、大きなリチウム吸蔵量を有するものとして、大きな期待が寄せられている。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-176545号公報

【特許文献2】

特開2001-319696号公報

【特許文献3】

特開昭61-66369号公報

【特許文献4】

特開昭62-145650号公報

【特許文献5】

特開平8-273602号公報

【特許文献6】

特開平10-223221号公報

【特許文献7】

特開平10-308207号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ケイ素およびスズは1原子当たり、4.4原子以上のリチウム吸蔵量を有するため、充放電に伴い300%~400%程度の大きな体積変化があり、サイクル性は十分なものではなく、これに対する対策が切望されていた。これまでは、主として、この負極活物質の組成の調整による性能改良が多く提案されている。組成を調整した負極活物質としては、例えば、リチウムとアルミニウム(A1)とスズとの合金(例えば、特許文献3参照。)、スズと亜鉛との合金(例えば、特許文献4参照。)、リン(P)を1質量%~55質量%含有するスズ合金(例えば、特許文献5参照。)、 Cu_2NiSn 、 Mg_2Sn (例えば、特許文献6参照。)、スズと銅との合金(例えば、特許文献7参照。)がある。しかし、これらの負極活物質も体積変化が大きく、サイクル特性を十分に向上

させることが難しいという問題があった。特に、正極と負極とを積層し巻回した電池では、負極が切断したり、あるいは負極に皺が生じて反応活性点ができ、その反応活性点において電解質が分解するなどの問題があった。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れたサイクル特性を得ることができる電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明による電池は、電解質を介して積層し巻回した正極と負極とを含む巻回体を備えたものであって、負極は、一対の対向面を有する負極集電体と、この負極集電体の巻回外面側に設けられた外面負極活物質層と、巻回内面側に設けられた内面負極活物質層とを有し、外面負極活物質層および内面負極活物質層は、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、外面負極活物質層と内面負極活物質層との容量比は、少なくとも一部の領域において、外面負極活物質層の容量を1とすると、負極集電体を介して対向する内面負極活物質層の容量が0.6以上0.8以下のものである。

【0012】

本発明による電池では、充放電に伴い外面負極活物質層および内面負極活物質層が膨張および収縮するが、外面負極活物質層と内面負極活物質層との容量比が、少なくとも一部の領域において、外面負極活物質層の容量を1とすると、内面負極活物質層の容量が0.8以下とされているので、負極の切断が防止されると共に、負極に皺が生じるのが防止され、電解質の分解が抑制される。また、内面負極活物質層の容量が0.6以上とされているので、優れた容量が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図 1 は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 11 の内部に、巻回体 20 を有している。電池缶 11 は、例えばニッケル (Ni) のめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、巻回体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12, 13 がそれぞれ配置されている。

【0015】

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14 と、この電池蓋 14 の内側に設けられた安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; PTC 素子) 16 とが、ガスケット 17 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 11 の内部は密閉されている。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、熱感抵抗素子 16 を介して電池蓋 14 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 15A が反転して電池蓋 14 と巻回体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0016】

図 2 は、図 1 に示した巻回体 20 の I I - I I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回体 20 は、帯状の正極 21 と帯状の負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層し巻回したものであり、中心にはセンターピン 24 が挿入されている。なお、図 2 においてセパレータ 23 は省略している。巻回体 20 は、円筒型であり、巻回中心に対する断面が、真円形状、楕円形状、あるいは直線と弧とからなる形状を有している。巻回中心に対する断面における最短径 S に対する最長径 L の比は、例えば、1 以上 3 以下とされている。

【0017】

巻回体 20 の正極 21 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケルなどよりなる負極リード 26 が接続されている。

。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

【0018】

正極 21 は、例えば、一对の対向面を有する正極集電体 21A と、正極集電体 21A の巻回外面側に設けられた外面正極活物質層 21B と、正極集電体 21A の巻回内面側に設けられた内面正極活物質層 21C とを有している。外面正極活物質層 21B および内面正極活物質層 21C は、全体にわたって正極集電体 21A の両面に対応して設けられていてもよいが、一部において正極集電体 21A の片面にいずれか一方のみが設けられていてもよい。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0019】

外面正極活物質層 21B および内面正極活物質層 21C は、例えば、正極活物質を含み、必要に応じて炭素質材料などの導電助剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。正極活物質としては、例えば、一般式 $Li_x MIO_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることが可能だからである。なお、MI は 1 種類以上の遷移金属であり、例えばコバルト、ニッケルおよびマンガン (Mn) からなる群のうちの少なくとも 1 種が好ましい。x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.5 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなりチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ などが挙げられる。なお、正極活物質には、いずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0020】

負極 22 は、例えば、一对の対向面を有する負極集電体 22A と、負極集電体 22A の巻回外面側に設けられた外面負極活物質層 22B と、負極集電体 22A の巻回内面側に設けられた内面負極活物質層 22C とを有している。外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C は、全体にわたって負極集電体 22

Aの両面に対応して設けられていてもよいが、一部において負極集電体22Aの片面にいずれか一方のみが設けられていてもよい。

【0021】

負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu)、ステンレス、ニッケル、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cとの合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cがケイ素またはスズの単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む場合には、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体22Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cと接する層を外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cと合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0022】

外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cは、例えば、負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいる。高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0023】

このような金属元素または半金属元素としては、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素、ゲルマニウム(Ge)、スズ、鉛(Pb)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)あるいはビスマス(Bi)が挙げられる。これらの化合物としては、例えば化学式 $Ma_s Mb_t$ で表されるものが挙げられる。この化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはMa以外の元素のうちの少なくとも1種を表す。sおよびtの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ である。

【0024】

中でも、ケイ素、ゲルマニウム、スズあるいは鉛の単体、またはこれらの化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズの単体、またはこれらの化合物である。ケイ素またはスズの単体および化合物は、リチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、負極22のエネルギー密度を高くすることができるからである。なお、ケイ素およびスズの化合物は、結晶質でも非晶質でもよいが、好ましくは非晶質、または微結晶の集合体である。ここでいう非晶質あるいは微結晶とは、特性X線としてCuK α を用いたX線回折分析で得られる回折パターンのピークの半値幅が 2θ で 0.5° 以上であり、かつ、 2θ で 30° から 60° にブロードなパターンを有するものである。

【0025】

ケイ素およびスズの化合物としては、例えば、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Mg₂Sn、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、SiO_v ($0 < v \leq 2$)、SnO_w ($0 < w \leq 2$)、SnSiO₃、LiSiOあるいはLiSnOが挙げられる。

【0026】

この外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cは、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成されたものであることが好ましい。充放電に伴う外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体22Aと外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cとを一体化することができ、外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cにおける電子伝導性を向上させることができるからである。また、結着剤および空隙などを低減または排除でき、負極22を薄膜化することもできるからである。

【0027】

この外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cは、また、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化してい

ることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 22A の構成元素が外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 22A に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

【0028】

外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C は、また、塗布により形成されたもの、具体的には、負極活物質の粉末と必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んだものでもよい。

【0029】

この場合、ケイ素またはスズの化合物の粉末は、1 次粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。粒径がこの範囲よりも小さいと、粒子表面と後述の電解液との望ましくない反応が顕著になり、容量または効率が悪化する虞があり、一方、粒径がこの範囲よりも大きいとリチウムとの反応が粒子内部で進みにくくなり、容量が低下する虞があるからである。なお、粒径測定法としては、光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡による観察法またはレーザー回折法などがあり、粒径域に応じて使い分けることが好ましい。また、所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩いあるいは風力分級機などを乾式法あるいは湿式法で用いることができる。

【0030】

なお、ケイ素またはスズの単体および化合物の粉末は、例えば、粉末冶金などで用いられている従来の方法により作製することができる。従来の方法としては、例えば、アーク溶解炉あるいは高周波誘導加熱炉などの溶解炉で原料を熔融し冷却した後粉碎する方法、または、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法あるいは遠心アトマイズ法などのように原料の熔融金属を急速冷却する方法、または、単ロール急冷法あるいは双ロール急冷法などの

冷却法により原料の熔融金属を固化したのち、メカニカルアロイング法などの方法で粉碎する方法が挙げられる。特に、ガスアトマイズ法あるいはメカニカルアロイング法が好ましい。なお、これらの合成および粉碎は、空気中の酸素による酸化を防ぐために、アルゴン、窒素あるいはヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中もしくは真空雰囲気中で行うことが好ましい。

【0031】

これら外面負極活物質層 2 2 B と内面負極活物質層 2 2 C との容量比は、図 3 に示したように、一部の領域 R を取り出して見た場合に、外面負極活物質層 2 2 B の容量を 1 とすると、この外面負極活物質層 2 2 B に負極集電体 2 2 A を介して対向する内面負極活物質層 2 2 C の容量が 0.8 以下とされている。リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物はリチウムを吸蔵する際に膨張する一方、リチウムを離脱する際に収縮し、例えば、ケイ素またはスズの単体および化合物であれば、その体積変化は 3 倍～4 倍程度であるが、この二次電池では、巻回中心に対する断面における最短径 S に対する最長径 L の比が 1 以上 3 以下とされているので、リチウムを吸蔵する際に巻回中心付近の曲率が高い部分において、0.8 よりも大きいと内面負極活物質層 2 2 C の膨張分の行き場がなくなる。そうすると、負極 2 2 が切断したり、負極 2 2 に皺が生じ、この皺に電流が局所的に集中して反応活性点ができ、この反応活性点において電解液が分解してしまうと考えられるからである。特に、巻回中心に対する断面における最短径 S に対する最長径 L の比が 1 以上 2 以下の場合に、このような容量比に設定されることが好ましい。

【0032】

また、外面負極活物質層 2 2 B と内面負極活物質層 2 2 C との容量比は、領域 R を取り出して見た場合に、外面負極活物質層 2 2 B の容量を 1 とすると、負極集電体 2 2 A を介して対向する内面負極活物質層 2 2 C の容量が 0.6 以上とされている。0.6 未満では、十分な容量が得られないからである。

【0033】

この外面負極活物質層 2 2 B と内面負極活物質層 2 2 C との容量比の関係は、負極 2 2 の一部の領域 R において満たしていればよいが、負極 2 2 の全体におい

て各領域 R ごとに満たしていることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C の容量は、巻回中心側から巻回外周側まで同一である場合もあるが、巻回中心側から巻回外周側に向かって変化している場合もある。いずれの場合においても、一部の領域 R において外面負極活物質層 2 2 B と内面負極活物質層 2 2 C との容量比が上記関係を満たしていればよいが、全体において各領域 R ごとに満たしていることが好ましい。

【0 0 3 4】

ここで、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C の容量は、負極集電体 2 2 A から外面負極活物質層 2 2 B または内面負極活物質層 2 2 C を剥離させたものを作用極とし、リチウム金属を対極として、コイン型セルあるいはビーカセルを作製し、これらセルについて充放電を 1 サイクル行ったときの放電容量として求めることができる。その際、対極および作用極の面積は共に $0.5 \text{ cm}^2 \sim 2 \text{ cm}^2$ とし、充電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で電圧が対極のリチウムに対し 10 mV に達するまで行ったのち、 10 mV の定電圧で電流値が $0.02 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に降下するまで行い、放電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で電圧が対極のリチウムに対し 1.5 V に達するまで行う。

【0 0 3 5】

なお、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素質材料を負極活物質として用いた場合、外面負極活物質層と内面負極活物質層との容量比を、所定値に規定しなくても、負極が切断したり、電解液が分解したりすることは殆どない。これは、炭素質材料のリチウムの吸蔵および離脱に伴う体積変化は、 1.1 倍程度と、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物に比べて著しく小さいためである。

【0 0 3 6】

セパレータ 2 3 は、リチウムイオンを通過させつつ、正極 2 1 と負極 2 2 との物理的接触による短絡を防止するためのものであり、例えば、ポリエチレンフィルムあるいはポリプロピレンフィルムなどの微孔性ポリオレフィンフィルムなどにより構成されている。このセパレータ 2 3 は、安全性確保のため 120°C 以上で

孔を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を有することが好ましい。

【0037】

セパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステルあるいはプロピオン酸エステルが挙げられる。溶媒には、いずれか 1 種を用いてもよいが、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0038】

リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiCl あるいは LiBr が挙げられる。このうち、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ あるいは $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ が好ましく、中でも、 LiPF_6 あるいは LiBF_4 は特に好ましい。リチウム塩には、いずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0040】

まず、正極集電体 21A に、外面正極活物質層 21B および内面正極活物質層 21C を形成する。外面正極活物質層 21B および内面正極活物質層 21C は、例えば、正極活物質と導電助剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤

スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体 21A に塗布して乾燥させ圧縮成型することにより形成する。正極 21 を作製したのち、正極集電体 21A に正極リード 25 を取り付け。

【0041】

また、負極集電体 22A に、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を形成する。その際、負極集電体 22A の単位面積あたりの負極活物質量を調節することにより、外面負極活物質層 22B と内面負極活物質層 22C との容量比を調節する。

【0042】

外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C は、例えば、気相法または液相法により、負極活物質であるリチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を負極集電体 22A に堆積させることにより形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体 22A に形成したのち、これを焼結させる焼結法により形成してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの 2 つまたは 3 つの方法を組み合わせ形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を形成することにより、場合によっては、負極集電体 22A との界面の少なくとも一部において負極集電体 22A と合金化した外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C が形成される。

【0043】

なお、負極集電体 22A と外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C との界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を後述する鍍金により形成する場合、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C は負極集電体 22A との界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体 22A と外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C との界面をより合金化させることにより

特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0 0 4 4】

なお、気相法としては、負極活物質の種類によって物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。但し、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、電解鍍金あるいは無電解鍍金が好ましい。

【0 0 4 5】

また、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C は、塗布により形成するようにしてもよい。その場合、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種の粉末と結着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤を N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて負極合剤スラリーとし、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布して乾燥させ圧縮成型することにより形成する。負極 2 2 を作製したのち、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を取り付け。

【0 0 4 6】

次いで、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して積層し多数回巻回して巻回体 2 0 を作製する。続いて、巻回体 2 0 を一対の絶縁板 1 2, 1 3 で挟み、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接して、巻回体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納する。そののち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。次いで、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4, 安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガスケット 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 に示した二次電池が完成する。

【0 0 4 7】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 21 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極 22 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 22 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極 21 に吸蔵される。この充放電に伴い外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C が膨張および収縮するが、外面負極活物質層 22B と内面負極活物質層 22C との容量比が、少なくとも一部の領域 R において、外面負極活物質層 22B の容量を 1 とすると、負極集電体 22A を介して対向する内面負極活物質層 22C の容量が 0.8 以下とされているので、負極 22 の切断が防止されると共に、負極 22 に皺が生じることが防止され、電解液の分解が抑制される。また、内面負極活物質層 22C の容量が 0.6 以上とされているので、優れた容量が得られる。

【0048】

このように本実施の形態では、外面負極活物質層 22B と内面負極活物質層 22C との容量比を、少なくとも一部の領域 R において、外面負極活物質層 22B の容量を 1 とすると、内面負極活物質層 22C の容量が 0.6 以上 0.8 以下となるようにしたので、特に巻回中心に対する断面における最短径 S に対する最長径 L の比が 1 以上 3 以下の場合に、優れた容量およびサイクル特性を得ることができる。

【0049】

なお、本実施の形態に係る二次電池は、例えば、ヘッドホンステレオ、ビデオデッキ、液晶テレビジョン、ポータブル CD（コンパクトディスク）プレーヤー、MD（ミニディスク）プレーヤー、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、ラジオ、玩具、ゲーム機器、時計あるいはペースメーカーなどに用いることができる。更に、太陽電池あるいは燃料電池などの発電機と組み合わせて用いることもできる。

【0050】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0051】

(実施例 1-1～1-4)

実施例 1-1～1-4 および比較例 1-1～1-3 として、図 1 および図 2 に示した二次電池を作製した。まず、正極活物質である平均二次粒径 $15\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.91}$ 質量%と、導電助剤であるグラファイト 6 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量%とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。続いて、この正極合剤スラリーを厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体 21A に塗布して乾燥させ、ローラープレス機で圧縮成型することにより外面正極活物質層 21B および内面正極活物質層 21C を形成し正極 21 を作製した。そののち、正極集電体 21A の一端に絶縁テープを貼った正極リード 25 を取り付け付けた。

【0052】

また、電解銅箔よりなる負極集電体 22A の両面に電子ビーム蒸着法によりスズを蒸着したのち、 $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ (約 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$) の真空度において、 200°C で 24 時間熱処理することにより外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を形成し負極 22 を作製した。その際、実施例 1-1～1-4 および比較例 1-1～1-3 で、負極集電体 22A の単位面積当たりの負極活物質量を変化させた。そののち、負極集電体 22A の一端に負極リード 26 を取り付け付けた。

【0053】

作製した負極 22 について、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C の容量を求めた。まず、負極 22 の一部を採取し、外面負極活物質層 22B または内面負極活物質層 22C を紙やすりにて除去したのち、直径 15 mm の円形に打ち抜き、これを作用極として、図 4 に示した直径 20 mm 、厚み 16 mm のコイン型セルを作製した。このコイン型セルは、負極集電体 22A と、外面負極活物質層 22B または内面負極活物質層 22C とからなる作用極 31 と、厚み 1 mm のリチウム金属よりなる対極 32 とをセパレータ 33 を介して積層し、電解液 34 を注入したものである。なお、図 4 においては、内面負極活物質層 22C を除去した場合を示している。セパレータ 33 には、厚み $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質膜を用いた。電解液 34 にはエチレンカーボネートとエチルメチ

ルカーボネートとを30:70の体積比で混合した溶媒にLiPF₆を1.0mol/lの濃度で溶解させたものを用いた。これら作用極31および対極32などは外装缶35および外装カップ36の内部に収納し、外装缶35と外装カップ36とはガスケット37を介してかしめることにより密閉した。

【0054】

次いで、このコイン型セルについて、1mA/cm²の定電流で電圧が対極32のリチウムに対し10mVに達するまで定電流充電を行ったのち、10mVの定電圧で電流値が0.02mA/cm²に降下するまで定電圧充電を行い、引き続き、1mA/cm²の定電流で電圧が対極32のリチウムに対し1.5Vに達するまで定電流放電を行い、放電容量を求めた。この放電容量を作用極31の面積で割り、外面負極活物質層22Bの1cm²当たりの容量C_{out}、または、内面負極活物質層22Cの1cm²当たりの容量C_{in}とした。表1に得られた結果を示す。

【0055】

【表1】

【表1】

	負極活物質層					容量 (mAh)	サイクル 維持率 (%)	巻回 中心側 の負極 の状態	巻回中心側 のセパレータ の状態
	容量			材料	形成 方法				
	Cout (mAh/cm ²)	Cin (mAh/cm ²)	Cin Cout						
実施例 1-1	2.8	2.2	0.78	Sn	蒸着	2350	60	平滑	——
実施例 1-2	2.8	2.0	0.71	Sn	蒸着	2310	65	平滑	——
実施例 1-3	2.8	1.8	0.64	Sn	蒸着	2260	67	平滑	——
実施例 1-4	2.8	1.7	0.6	Sn	蒸着	2260	68	平滑	——
比較例 1-1	2.8	2.5	0.89	Sn	蒸着	2390	50	皺あり	縞状の 褐色しみあり
比較例 1-2	2.8	2.8	1.0	Sn	蒸着	2420	40	皺あり	縞状の 褐色汚れ付着
比較例 1-3	2.8	1.4	0.5	Sn	蒸着	2090	65	平滑	——

【0 0 5 6】

また、作製した負極 2 2 を X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; X線光電子分光法) および A E S (Auger Electron Spectroscopy ; オージェ電子分光法) により分析した。その結果、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C が、負極集電体 2 2 A との界面の少なくとも一部において負極集電体 2 2 A と合金化していることが確認された。

【0 0 5 7】

正極 2 1 および負極 2 2 を作製したのち、正極 2 1 と負極 2 2 とを厚み $30\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ 2 3 を介して積層し、これを巻き取ることにより、最短径 S が 17.37 mm 、最長径 L が 17.45 mm の巻回体 2 0 を作製した。

【0 0 5 8】

巻回体 2 0 を形成したのち、巻回体 2 0 を一対の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接して、巻回体 2 0 を鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。そののち、巻回体 2 0 の中心にセンターピン 2 4 を挿入した。次いで、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入した。電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを $30 : 70$ の体積比で混合した溶媒に電解質塩である LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させたものを用いた。

【0 0 5 9】

電池缶 1 1 の内部に電解液を注入したのち、ガスケット 1 7 を介して電池蓋 1 4 を電池缶 1 1 にかしめることにより、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 について直径 18 mm 、高さ 65 mm の円筒型二次電池を得た。

【0 0 6 0】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の二次電池について、充放電を 100 サイクル行い、サイクル維持率を求めた。その際、充電は、 1 A の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、 4.2 V の定電圧で充電時間の総計が 1 サイクル目では 20 時間、 2 サイクル目以降では 5 時間に達するまで行い、放電は、 1 サイクル目では 1 A の定電流で、 2 サイクル目以降

では2 Aの定電流で電池電圧が2.5 Vに達するまで行った。サイクル維持率は、2サイクル目の放電容量と100サイクル目の放電容量とから、 $(100 \text{ サイクル目の放電容量} / 2 \text{ サイクル目の放電容量} \times 100)$ として求めた。表1に、1サイクル目の放電容量およびサイクル維持率を示す。

【0061】

また、100サイクル充放電を行ったものを解体し、負極22およびセパレータ23を観察した。表1に、巻回中心側における負極22およびセパレータ23の状態を示す。

【0062】

表1から分かるように、 C_{in} / C_{out} が0.6以上0.8以下である実施例1-1～1-4では、容量が2260 mAh以上、サイクル維持率が60%以上と共に優れていた。これに対して、 C_{in} / C_{out} が0.8よりも大きい比較例1-1, 1-2では、容量は2390 mAh以上と大きかったものの、サイクル維持率が50%以下と小さかった。これは、巻回中心側の負極に皺が見られ、更にはセパレータに縞状のしみあるいは汚れが見られたことから、負極において電解液が分解してしまったためと考えられる。また、 C_{in} / C_{out} が0.6未満の比較例1-3では、サイクル維持率が65%と高かったものの、容量が2090 mAhと小さかった。

【0063】

すなわち、スズを含む外面負極活物質層22Bと内面負極活物質層22Cとの 1 cm^2 当たりの容量比を、外面負極活物質層22Bの容量を1とすると、内面負極活物質層22Cの容量が0.6以上0.8以下となるようにすれば、容量の低下を抑制しつつ、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0064】

(実施例2-1～2-4)

実施例2-1～2-4および比較例2-1～2-3として、ケイ素を含む外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cを焼結法により形成し負極22を作製したことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。なお、外面負極活物質層22Bおよび内面負極活物質層22Cは、それ

ぞれ、負極活物質である平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末 9 5 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量%とを混合し、これを N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとし、電解銅箔よりなる負極集電体 2 2 A に塗布し乾燥させ加圧したのち、真空雰囲気下において 400°C で 1 2 時間熱処理を行うことにより形成した。その際、実施例 2-1 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 で、負極集電体 2 2 A の単位面積当たりの負極活物質量を変化させた。

【0 0 6 5】

実施例 2-1 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 の負極 2 2 についても、実施例 1-1 ~ 1-4 と同様にして、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C の容量を求めた。また、負極 2 2 を X P S および A E S により分析した。その結果、外面負極活物質層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C が、負極集電体 2 2 A との界面の少なくとも一部において負極集電体 2 2 A と合金化していることが確認された。更に、実施例 2-1 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 の二次電池について、実施例 1-1 ~ 1-4 と同様にして、充放電を 1 0 0 サイクル行い、サイクル維持率を求めると共に、充放電を 1 0 0 サイクル行ったものを解体し、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を観察した。その結果を表 2 に示す。

【0 0 6 6】

【表 2】

	負極活物質層					容量 (mAh)	サイクル 維持率 (%)	巻回 中心側 の負極 の状態	巻回中心側 のセパレータ の状態
	容量			材料	形成 方法				
	Cout (mAh/cm ²)	Cin (mAh/cm ²)	Cin Cout						
実施例 2-1	2.3	1.8	0.78	Si	焼結	2400	61	平滑	——
実施例 2-2	2.3	1.6	0.7	Si	焼結	2360	63	平滑	——
実施例 2-3	2.3	1.5	0.65	Si	焼結	2300	64	平滑	——
実施例 2-4	2.3	1.4	0.61	Si	焼結	2250	69	平滑	——
比較例 2-1	2.3	2.8	1	Si	焼結	2420	53	平滑	縞状の 褐色しみあり
比較例 2-2	2.3	2.5	1.1	Si	焼結	2430	45	皺あり	縞状の 褐色汚れ付着
比較例 2-3	2.4	1.2	0.5	Si	焼結	2100	60	平滑	——

【0067】

表 2 から分かるように、焼結法によりケイ素を含む外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を形成した場合も、実施例 1-1 ～ 1-4 および比較例 1-1 ～ 1-3 と同様の傾向が見られた。すなわち、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C がケイ素を含む場合においても、また、外面負極活物質層 22B および内面負極活物質層 22C を焼結法により形成した場合においても、外面負極活物質層 22B と内面負極活物質層 22C との 1 cm² 当たりの容量比を、外面負極活物質層 22B の容量を 1 とすると、内面負極活物質層 22C の容量が 0.6 以上 0.8 以下となるようにすれば、容量の低下を抑制しつつ、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0068】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液を用いる場合に

ついて説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

【0069】

なお、ゲル状の電解質には電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

【0070】

固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。なお、固体電解質を用いる場合には、セパレータは除去してもよい。高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いることができる。

【0071】

また、上記実施の形態および実施例では、電池缶11の内部に巻回体20を収納した二次電池について説明したが、本発明は、フィルム状の外装部材の内部に巻回体を収納した二次電池についても同様に適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【0072】

更に、上記実施の形態および実施例では、負極集電体22Aに外面負極活物質

層 2 2 B および内面負極活物質層 2 2 C を形成するようにしたが、負極集電体と負極活物質層との間に、他の層を形成するようにしてもよい。

【0 0 7 3】

【発明の効果】

以上説明したように本発明による電池によれば、外面負極活物質層と内面負極活物質層との容量比を、少なくとも一部の領域において、外面負極活物質層の容量を 1 とすると、内面負極活物質層の容量が 0. 8 以下となるようにしたので、負極の切断を防止することができると共に、負極に皺が生じることを防止することができ、電解質の分解を抑制することができる。よって、優れたサイクル特性を得ることができる。また、内面負極活物質層の容量が 0. 6 以上となるようにしたので優れた容量を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す斜視図である。

【図 2】

図 1 に示した巻回体の I I - I I 線に沿った構成を拡大して表す断面図である。

【図 3】

図 2 に示した負極を拡大して表す断面図である。

【図 4】

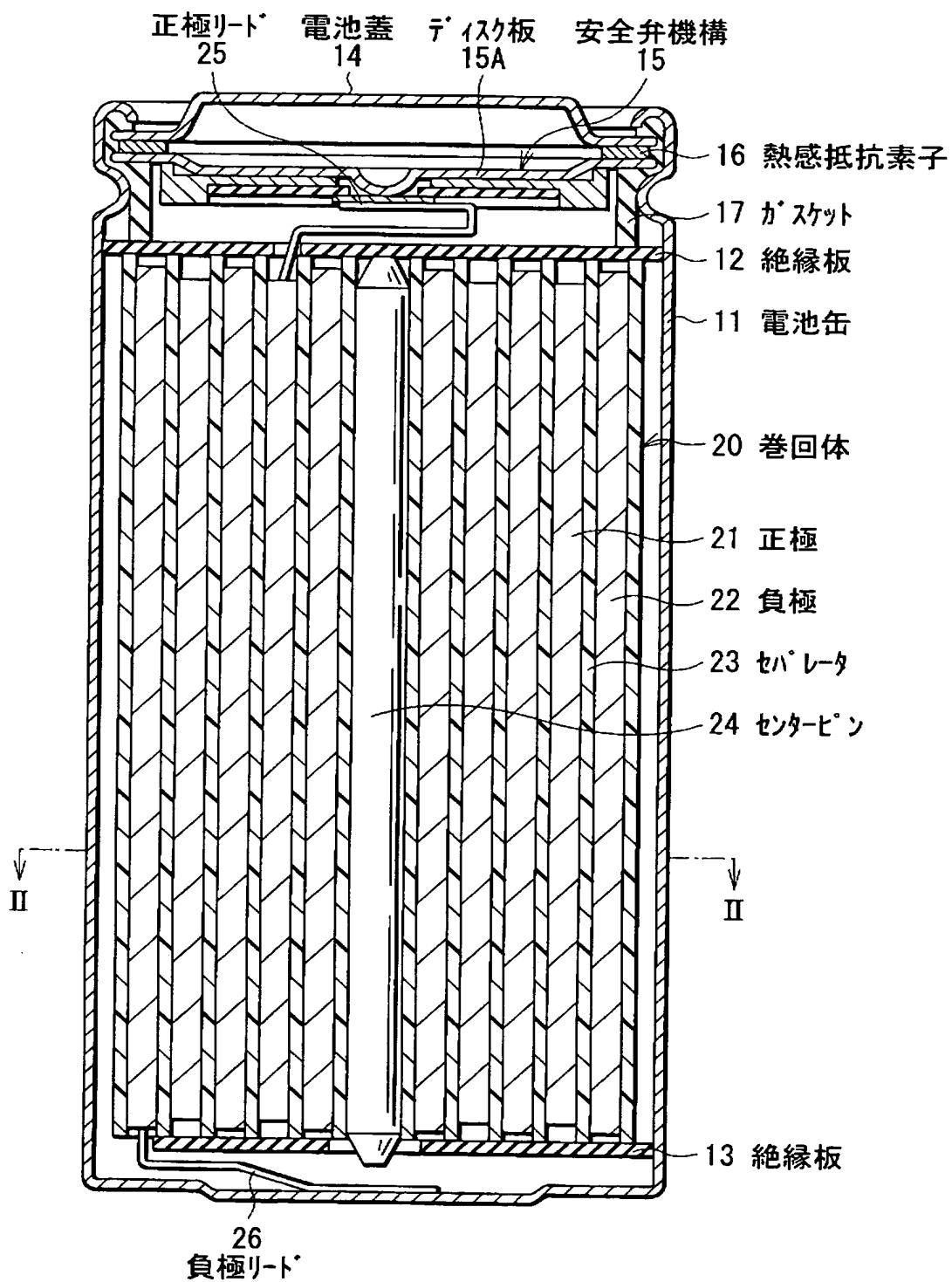
本発明の実施例において作製したコイン型セルを表す断面図である。

【符号の説明】

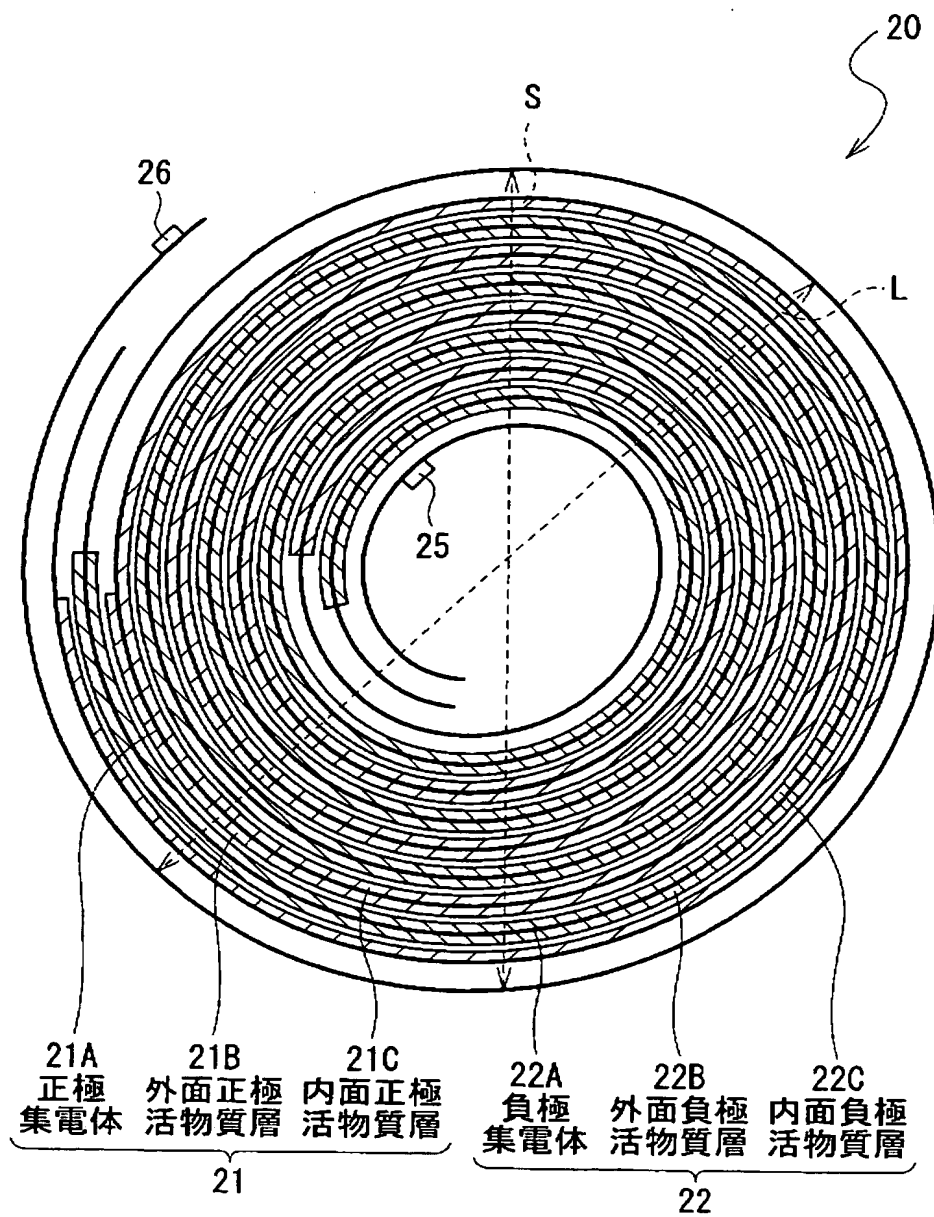
1 1 …電池缶、1 2, 1 3 …絶縁板、1 4 …電池蓋、1 5 …安全弁機構、1 5 A …ディスク板、1 6 …熱感抵抗素子、1 7, 3 7 …ガスケット、2 0 …巻回体、2 1 …正極、2 1 A …正極集電体、2 1 B …外面正極活物質層、2 1 C …内面正極活物質層、2 2 …負極、2 2 A …負極集電体、2 2 B …外面負極活物質層、2 2 C …内面負極活物質層、2 3, 3 3 …セパレータ、2 4 …センターピン、2 5 …正極リード、2 6 …負極リード、3 1 …作用極、3 2 …対極、3 4 …電解液、3 5 …外装缶、3 6 …外装カップ、L …最長径、R …領域、S …最短径。

【書類名】 図面

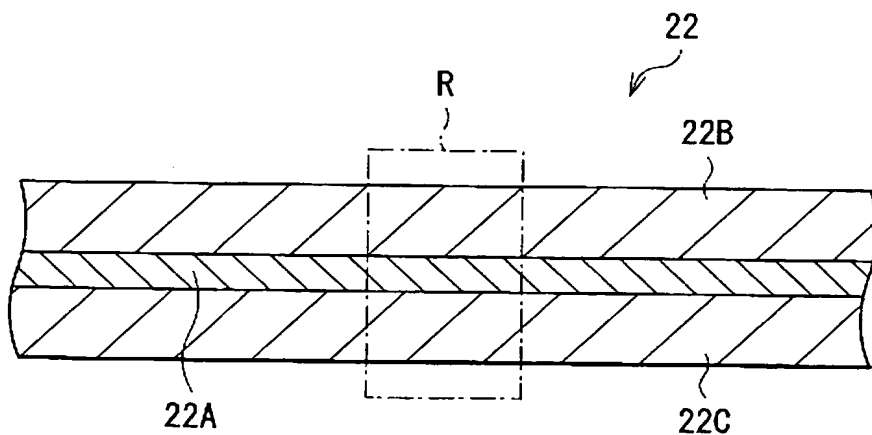
【図 1】



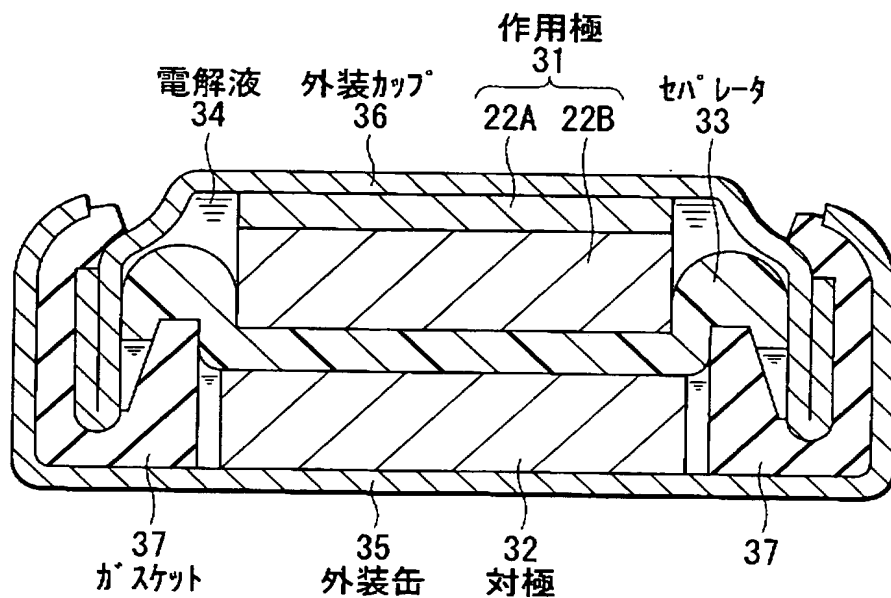
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたサイクル特性を得ることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極と負極 22 とを電解液を含浸したセパレータを介して積層し巻回してなる円筒形の巻回体 20 を備えている。負極 22 は、負極集電体 22 A と、その巻回外面側の表面に設けられた外面負極活物質層 22 B と、巻回内面側の表面に設けられた内面負極活物質層 22 C とを有している。外面負極活物質層 22 B および内面負極活物質層 22 C は、S i, S n あるいはこれらの合金を含んでいる。外面負極活物質層 22 B と内面負極活物質層 22 C との容量比は、少なくとも一部の領域において、外面負極活物質層 22 B の容量を 1 とすると、この外面負極活物質層 22 B と負極集電体 22 A を介して対向する内面負極活物質層 22 C の容量が 0.6 以上 0.8 以下とされている。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 0 6 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社